

A Review on the High Performance Polyimide/Graphene Composites

Mingyue Chen, Xiaochen Zhang, Guiming Su

High Technology Research Institute of Heilongjiang Academy of Sciences, Harbin Heilongjiang
Email: fengtian391@163.com

Received: Mar. 21st, 2019; accepted: Apr. 8th, 2019; published: Apr. 15th, 2019

Abstract

Filling the graphene into the polyimide material to prepare the composite material can greatly improve the mechanical properties, thermodynamic properties and electrical properties of the polyimide composite material, so as to meet the increasingly high performance of the new material. First of all, this paper outlines two methods for the composite of polyimide and graphene, one of which is mechanical blending and the other is *in situ* polymerization. Secondly, the effect of modified graphene on polyimide composites is summarized. Finally, the future development trend and application prospects of high performance polyimide/graphene composites are predicted and forecasted, then the problems to be solved are put forward.

Keywords

Polyimide, Graphene, Composite Material, Modification

高性能聚酰亚胺/石墨烯复合材料的研究概述

陈明月, 张晓臣, 苏桂明

黑龙江省科学院高技术研究院, 黑龙江 哈尔滨
Email: fengtian391@163.com

收稿日期: 2019年3月21日; 录用日期: 2019年4月8日; 发布日期: 2019年4月15日

摘要

将石墨烯填充到聚酰亚胺材料中制备复合材料, 能较大幅度地提升聚酰亚胺复合材料的力学性能、热力学性能以及电学性能, 以满足高新科技的日益发展对新材料性能的苛刻要求。本文概述了聚酰亚胺与石墨烯复合的两种方法, 其中一种是机械共混法, 另一种是原位聚合法; 然后概述了改性石墨烯对聚酰亚

胺复合材料的影响;最后对高性能聚酰亚胺/石墨烯复合材料的未来发展趋势和应用前景进行了预测和展望,并提出了待解决的问题。

关键词

聚酰亚胺, 石墨烯, 复合材料, 改性

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

作为先进复合材料,聚酰亚胺因其具有优异的电学性能、化学稳定性、热稳定性和机械性能,已成为新一代巡航导弹、高轨道卫星等先进飞行器必不可少的结构材料,同时也是卫星、载人飞船和深空探测器上客观需求的功能材料[1][2]。将无机组分引入聚酰亚胺基体中达到无机-有机性能的复合,成为其改性工作中较为有效的方法之一。

石墨烯具有优良的物理性能和化学特性,是一种良好的复合材料的增强材料,已成为材料领域研究价值最高的体系之一[3]。石墨烯与聚酰亚胺复合后,薄膜的热稳定性、力学性能和导电性必然产生定向增强的效果;同时,由于石墨烯具有完美的二维结构,可对聚酰亚胺产生一定的平面诱导作用,使其在石墨烯表面产生显著的取向作用,从而缓解了聚酰亚胺在碳化的过程中产生的内应力问题,改善了碳化产物的断裂韧性,同时也提高了导电性等物理性能[4]。

石墨烯和聚酰亚胺复合成膜的目的在于:一方面,解决了长期运行的飞行器上聚酰亚胺薄膜表面热老化、电荷积累效应及其静电击穿导致的通信中断等问题;另一方面,解决了当前聚酰亚胺碳化后比较脆的问题。经过碳化后的聚酰亚胺薄膜材料不仅碳化产率高,且结构比较规整,韧性也有所提高,并为碳/碳复合材料、碳电极材料等提供了优质碳前驱体。由于原始的石墨烯在有机聚合物中分散性较差,不能形成均一的复合物,大大影响了聚合物的性能,许多研究人员对石墨烯的表面进行共价或非共价改性修饰,从而达到改善石墨烯在聚合物基体中的分散性乃至复合材料的界面反应。然而,这些方法存在一定的缺陷,如反应工艺较复杂、反应时间较长、易产生副产物等。针对以上问题,本文概述了聚酰亚胺与石墨烯复合的两种方法,其中一种是机械共混法,另一种是原位聚合法;选择不同的还原剂,以期改善石墨烯在聚酰亚胺基体中的分散性,研究改性后复合薄膜的绝缘性能,以期对石墨烯以及石墨烯掺杂聚酰亚胺基复合材料的研究提供相应的数据支持;然后概述了改性石墨烯对聚酰亚胺复合材料的影响;最后对高性能聚酰亚胺/石墨烯复合材料的未来发展趋势和应用前景进行了预测和展望,并提出了待解决的问题。

2. 聚酰亚胺及石墨烯复合材料研究进展

与采用纳米纤维、纳米颗粒等增强的薄膜相比,片状或者层状的增强材料更能够体现出聚酰亚胺及其复合材料的增强效果。过去的研究主要采用可膨胀石墨、蒙脱土、云母片等材料对聚酰亚胺的性能进行提升,以期达到增强的效果,但是由于这些材料经过剥离之后所产生的片层比较厚,导致增强材料与本体之间产生了明显的界面问题。而界面的缺陷常常直接导致材料的失效,进而产生意外的后果。在科学家们的长期研究中发现石墨烯可以作为纳米填料制备复合材料具有较高的比表面积、较高的弹性模量,

但是由于正常的石墨烯很容易在聚合物基体中发生团聚，因而解决石墨烯在聚合物基体中分散均匀问题成为大家热议的焦点[5]。

3. 石墨烯/聚酰亚胺复合材料的制备方法

3.1. 机械共混法

机械共混法是将氧化石墨烯溶于有机溶剂体系中，经过超声处理使氧化石墨烯充分剥离，再加入聚酰亚胺溶液，共混搅拌后得到复合材料的前驱体，最后经过热亚胺化的方法即可得到石墨烯/聚酰亚胺。这种溶液共混技术工艺简单，操作方便。

Chen等[6]采用机械共混的方法，将氧化石墨烯和聚酰亚胺进行复合，然后通过取向诱导方式，采用流延法使其成膜，然后固化获得了氧化烯/聚酰亚胺复合薄膜，其含量为0.5%~2.0%，通过拉曼光谱观察散射峰的变化，发现二者之间有相互交联。

马朗等[7]利用溶液混合法制备出石墨烯/聚酰亚胺复合材料，通过表征发现，制备的石墨烯为二维的单层或寡层材料，加入到聚酰亚胺中能够增强其机械性能及电导率。采用该法加入石墨烯的量为1.0 wt%时，拉伸强度达到了132.5 MPa，提高了68.8%；加入量增加到3.0 wt%时，电导率达 $6.87 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ，提高了8个数量级，对聚酰亚胺的性能有显著的增强作用。

白瑞等[8]采用两步法和液相剥离法制备了聚酰胺酸前驱体溶液和氟化石墨烯(FG)溶液，利用溶液共混法制备聚酰亚胺/氟化石墨烯复合薄膜，研究发现成功复合得到了聚酰亚胺/氟化石墨烯(PI/FG)复合薄膜本体，如图1所示复合薄膜的介电常数由3.63降到了2.52。

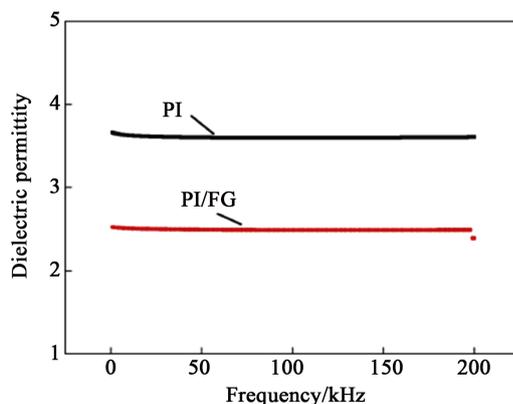


Figure 1. The dielectric constant of FG, PI and PI/FG samples. Reprinted with permission from ref. [8] Copyright 2017, Surface Technology

图 1. PI 和 PI/FG 的介电常数谱图[8]

3.2. 原位聚合法

原位聚合法是将表面改性的石墨烯均匀分散在有机溶剂体系中，在一定温度下加入适量的二酐和二胺单体，反应一段时间后所得溶液经热处理得到复合材料，这种方法可以克服石墨烯在聚酰亚胺基体中难以分散的问题，从而得到分散性良好的聚酰亚胺纳米复合材料。

聂鹏等[9]以氧化石墨烯、4,4'-二氨基二苯醚和均苯四甲酸二酐为原料通过原位聚合法制备出聚酰亚胺/氧化石墨烯纳米复合薄膜。通过扫描电镜证实氧化石墨烯的加入使得复合材料的结构更加致密。通过力学实验测试发现由于氧化石墨烯在聚酰亚胺基体中有良好的分散性，所以在拉伸过程中应力能够有效的转移，从而复合材料薄膜的力学性能得到了有效的提高。

王亚平等[10]以联苯四甲酸二酐和对苯二胺为单体,合成了聚酰亚胺前驱体即聚酰胺酸溶液,然后将聚酰胺酸与氧化石墨烯进行共混,通过酰亚胺化反应制备了石墨烯/聚酰亚胺复合膜。研究发现还原后的氧化石墨烯已经被充分的剥离并均匀地分散在聚酰亚胺基体树脂中,且与基体树脂紧密结合。力学测试表明:石墨烯的加入明显提高了聚酰亚胺的拉伸强度,当石墨烯含量为2%时,复合材料的拉伸强度增长了53%。经热失重分析发现,复合薄膜的热稳定性也得到明显提高,相对于纯的聚酰亚胺来说,添加了石墨烯的量为2%时,复合材料整体的热降解温度提高了10°C。

刘会等[11]在原位聚合制备氧化石墨烯/聚酰亚胺复合材料的过程中,加入四丁基溴化铵和四丁基碘化铵季铵盐作为表面活性剂,抑制氧化石墨烯在高温亚胺化时的聚集的同时将氧化石墨烯原位还原,从而获得高介电常数的石墨烯/聚酰亚胺复合材料。介电常数超过聚酰亚胺薄膜40倍以上,复合材料的热稳定性和机械性能也优于聚酰亚胺薄膜。并且在复合材料高温热亚胺化过程中,季铵盐发生热分解,未残留在复合材料中。

Liu等[12]将制得的氧化石墨烯分散于极性溶剂中,然后与反应型(PMR)聚酰亚胺进行原位复合,获得了氧化石墨烯增强热固性聚酰亚胺的复合材料。通过热力学分析表明,氧化石墨烯能提高聚酰亚胺的热分解温度,同时降低摩擦系数和磨损速率。

王鸣玉等[13]采用密闭氧化法制备氧化石墨,用超声分散的方法剥离得到氧化石墨烯,以维生素C作为还原剂,聚乙烯吡咯烷酮为保护剂,在N,N-二甲基甲酰胺溶液中还原氧化石墨烯,得到被还原的石墨烯,最后用原位复位法流涎成石墨烯/聚酰亚胺复合薄膜。测试结果表明石墨烯/聚酰亚胺复合薄膜的介电常数随氧化石墨烯填料含量的变化规律符合逾渗阈值模型,逾渗阈值0.46%,临界指数为0.523。当氧化石墨烯质量分数为0.7%时,薄膜的介电常数为35.1,是纯聚酰亚胺的8.4倍。

俞娟等[14]通过原位聚合的方法,在聚酰胺酸溶液中加入硅烷偶联剂(KH550)和纳米石墨烯,制备不同质量分数的聚酰亚胺/纳米石墨烯(PI/Gr)复合薄膜。表1列出了PI/Gr复合薄膜的力学性能分析数据。由此可知,复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率随着纳米石墨烯质量分数的增大呈减小的趋势,而弹性模量明显增大。

Table 1. Mechanical properties of PI/Gr composite films. Reprinted with permission from ref. [14] Copyright 2015, Journal of Nanjing university of technology (Natural Science Edition)

表 1. PI/Gr 复合薄膜的力学性能[14]

| 样品 | 拉伸强度/MPa | 弹性模量/MPa | 断裂伸长率/% |
|--------|----------|----------|---------|
| PI-G1 | 90.6 | 1949.9 | 21.4 |
| PI-G3 | 77.0 | 2275.9 | 14.6 |
| PI-G5 | 71.1 | 2458.6 | 13.0 |
| PI-G10 | 68.2 | 2771.2 | 12.7 |
| PI-G15 | 59.8 | 3006.2 | 10.7 |

结果表明:在偶联剂的作用下,Gr可以较好地分散在聚酰亚胺基体树脂中,同时提高了复合薄膜的热稳定性;当Gr质量分数达到15%时,PI/Gr复合薄膜的弹性模量达到3GPa左右,增加了66.7%;随着电流密度的提高,复合薄膜的比电容提高了48.4%。

Fang [15]等提出了一种通过原位聚合法合成具有多种优异性能的胺基官能化的氧化石墨烯(PPD-CFGO)/PI复合薄膜。PPD-CFGO能很好地分散在DMAc(二甲基乙酰胺)溶剂中,复合薄膜在500°C以下表现出良好的热稳定性。随着PPD-CFGO添加量的增加,PPD-CFGO/PI薄膜的介电常数可升到36.9,击穿强度仍保持在 $132.5 \pm 9.3 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

Wang [16]等人通过原位聚合法和热亚胺化制备胺基官能化氧化石墨烯(GO-NH₂)的 PI 基纳米复合材料。GO-NH₂ 在 PI 中有良好的分散相容性。因 GO-NH₂ 与 PI 之间有着强烈的共价键作用, 材料的力学性能以及热稳定性能得到了明显的提高。如图 2 所示为 GO-NH₂/PI 纳米复合材料的制备过程。

Park [17]课题组通过原位聚合与碘功能化氧化石墨烯(I-Ph-GO)制备了一种基于石墨烯的高性能聚酰亚胺亚胺纳米复合材料。经过还原的 R-I-Ph-GO/PI 纳米复合材料的电导率是还原后 R-GO/PI 材料的约 107 倍, 而且该膜的水传输速率低于 R-GO/PI 纳米复合材料的水传输速率, 与纯 PI 相比降低约 67%。

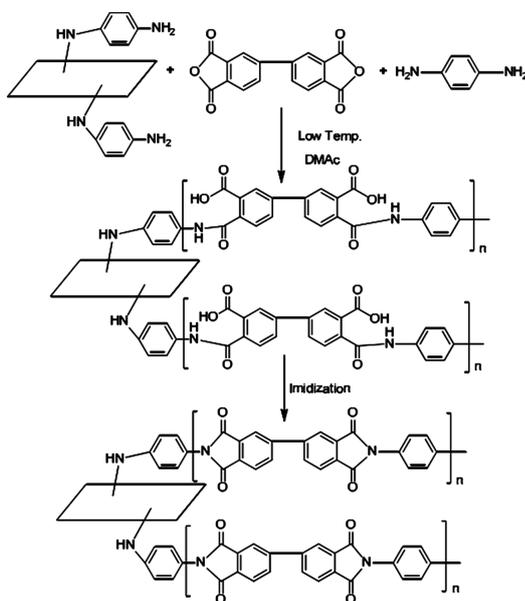


Figure 2. GO-NH₂/PI Preparation of nanocomposites. Reprinted with permission from ref. [16] Copyright 2016, Applied Surface Science

图 2. GO-NH₂/PI 纳米复合材料的制备过程[16]

3.3. 改性石墨烯对聚酰亚胺复合材料的影响

对石墨烯表面进行化学修饰和改性, 可以有效地提高石墨烯在聚酰亚胺基体中的分散性, 从而更大幅度地改善复合材料的性能。石墨烯表面附加的官能团可以是小分子, 也可以是高分子链段, 其改性途径主要包括氨化、酯化、异氰酸酯化等。这些基团的存在使得石墨烯表面容易官能化, 从而与聚酰亚胺基体中所带的官能团很好地结合, 形成新的键合, 提高石墨烯与聚酰亚胺基体的界面相容性。

Stankovic 等[18]通过苯基异氰酸酯对氧化石墨烯进行改性, 使其在聚苯乙烯溶液中得到均匀分散, 获得了较低渗阈值的导电石墨烯/聚苯乙烯复合材料。当其体积分数为 1%时, 电导率可达 0.1 S·m⁻¹。该方法使氧化石墨烯得到了还原同时解决了其团聚和分散问题, 为石墨烯复合材料找到了新的方向。

Wang 等[19]通过提高温度将二胺接枝到氧化石墨烯表面, 对其进行改性, 然后与聚酰亚胺进行原位聚合, 从而制备出的氧化石墨烯/聚酰亚胺复合材料具有超强的拉伸性能。实验结果表明加入 3%的氧化石墨烯, 薄膜整体的拉伸强度提高了 15 倍, 达到了 844 MPa。

郝艳萍等[20]用十八烷基异氰酸酯对氧化石墨烯进行了共价键功能化改性, 制备出改性氧化石墨烯/聚酰亚胺(GO/PI)复合材料, 并研究了石墨烯改性对聚酰亚胺薄膜的聚集态结构及热学性能的影响, 与未改性的氧化石墨烯/聚酰亚胺(iGO/PI)相比, 改性后的复合膜的相容性及拉伸力学性能均有所提高, 而改性后的氧化石墨烯使复合薄膜的玻璃化转变温度较纯的聚酰亚胺有所降低。GO/PI 和 iGO/PI 复合膜的力学性能数据见表 2。

Table 2. Date of mechanical properties of GO/PI and iGO/PI films. Reprinted with permission from ref. [20] Copyright 2017, Journal of Donghua University**表 2.** GO/PI 和 iGO/PI 复合膜的力学性能数据[20]

| GO, iGO 质量分数/% | 拉伸强度/MPa | | 断裂伸长率/% | | 弹性模量/GPa | |
|-------------------|------------|------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| | GO/PI | iGO/PI | GO/PI | iGO/PI | GO/PI | iGO/PI |
| 0 | 52.0 ± 2.3 | 52.0 ± 2.3 | 7.74 ± 0.31 | 7.74 ± 0.31 | 1.64 ± 0.15 | 1.64 ± 0.15 |
| 0.2 | 65.2 ± 3.0 | | 8.90 ± 0.49 | | 1.79 ± 0.17 | |
| 0.5 | 57.2 ± 2.1 | 69.6 ± 2.8 | 5.73 ± 0.34 | 8.24 ± 0.35 | 1.91 ± 0.13 | 2.00 ± 0.11 |
| 1.0 | 44.7 ± 3.0 | 93.2 ± 3.5 | 5.63 ± 0.24 | 13.36 ± 0.42 | 1.46 ± 0.20 | 2.50 ± 0.16 |
| 3.0 | 43.7 ± 2.2 | 90.4 ± 2.2 | 3.17 ± 0.27 | 9.58 ± 0.34 | 2.10 ± 0.18 | 2.71 ± 0.19 |
| 5.0 | 47.7 ± 3.2 | 59.1 ± 3.0 | 2.86 ± 0.35 | 6.03 ± 0.14 | 2.23 ± 0.14 | 1.91 ± 0.13 |

4. 结语

综上所述, 高性能聚酰亚胺及石墨烯复合材料的研究已经取得了不少成果。主要集中在化学修饰和力学性能的研究方面。而光电性能以及石墨烯的分散问题则研究较少, 这两方面的问题对于复合材料在电子器件和航天飞行器上的运行也是十分重要的。电荷累积效应对于飞行器的安全稳定运行十分重要, 而吸光率与辐射率也是十分关键的性能需求。大幅度降低聚酰亚胺及石墨烯的生产成本, 在此基础上实现规模化和民用化, 以满足各行各业对高性能材料的需求, 相信这种复合材料作为一种具有综合优越性的新型材料必将得到更为广泛的应用。

参考文献

- [1] Liaw, D.J., Wang, K.L., Huang, Y.C., *et al.* (2012) Advanced Polyimide Materials: Syntheses, Physical Properties and Applications. *Progress in Polymer Science*, **37**, 907-974. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.02.005>
- [2] 宋晓峰. 聚酰亚胺的研究与进展[J]. 纤维复合材料, 2007, 24(3): 34-37.
- [3] Geim, A.K. (2009) Graphene: Status and Prospects. *Science*, **324**, 1530-1534. <https://doi.org/10.1126/science.1158877>
- [4] Kim, H., Abdala, A.A. and Macosko, C.W. (2010) Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecule*, **43**, 6515-6530. <https://doi.org/10.1021/ma100572e>
- [5] Bai, H., Li, C. and Shi, G.Q. (2011) Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene. *Advanced Engineering Materials*, **23**, 1089-1115. <https://doi.org/10.1002/adma.201003753>
- [6] Chen, D., Zhu, H. and Liu, T.X. (2010) *In Situ* Thermal Preparation of Polyimide Nanocomposite Films Containing Functionalized Graphene Sheets. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **2**, 3702-3708. <https://doi.org/10.1021/am1008437>
- [7] 马朗, 王国建, 戴进峰. 原位聚合与溶液混合法制备石墨烯/聚酰亚胺复合材料及其性能[J]. 新型炭材料, 2016, 31(2): 129-134.
- [8] 白瑞, 卢翠英, 高平强. 低介电聚酰亚胺/氟化石墨烯复合薄膜的制备及表征[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 36-39.
- [9] 聂鹏, 陈希卉. 聚酰亚胺/氧化石墨烯纳米复合薄膜的制备与性能研究[J]. 科技前沿, 2014(12): 13.
- [10] 李英芝, 张清华. 石墨烯/聚酰亚胺复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 12(29): 144-147.
- [11] 刘会, 赵剑英, 姚海波, 等. 高介电常数石墨烯/聚酰亚胺复合材料的制备与性能[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(7): 1264-1269.
- [12] Liu, H., Li, Y.Q., Wang, T.M. and Wang, Q.H. (2012) *In Situ* Synthesis and Thermal, Tribological Properties of Thermosetting Polyimide/Graphene Oxide Nanocomposites. *Journal of Materials Science*, **47**, 1867-1874. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5975-9>
- [13] 王鸣玉, 王亚, 李衡峰. 石墨烯/聚酰亚胺介电复合材料的制备与性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2017, 22(1): 62-69.

- [14] 余娟, 姜恒, 王晓东, 等. 高性能聚酰亚胺/纳米石墨烯复合薄膜的制备[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2015, 5(3): 19-24.
- [15] Fang, X.L., Liu, X.Y., *et al.* (2015) Preparation and Properties of Thermostable Well-Functionalized Graphene Oxide/Polyimide Composite Films with High Dielectric Constant, Low Dielectric Loss and High Strength via *in Situ* Polymerization. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 10005-10012. <https://doi.org/10.1039/C5TA00943J>
- [16] Wang, C.Y., Lan, Y.F., *et al.* (2016) Preparation of Amino-Functionalized Graphene Oxide/Polyimide Composite Films with Improved Mechanical, Thermal and Hydrophobic Properties. *Applied Surface Science*, **362**, 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.201>
- [17] Park, O.K., Kim, S.G., *et al.* (2014) Synthesis and Properties of Iodo Functionalized Graphene Oxide/Polyimide Nanocomposites. *Composites: Part B*, **56**, 365-371. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.065>
- [18] Stankovich, S., Dikin, D.A., *et al.* (2006) Graphene-Based Composite Materials. *Nature*, **442**, 282-286. <https://doi.org/10.1038/nature04969>
- [19] Wang, J.Y., Yang, S.Y., Huang, Y.L., *et al.* (2011) Preparation and Properties of Graphene Oxide/Polyimide Composite Films with Low Dielectric Constant and Ultrahigh Strength via *in Situ* Polymerization. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 3569-13575.
- [20] 郝艳萍, 赵昕, 王永生, 等. 石墨烯/聚酰亚胺复合膜的制备及性能[J]. 东华大学学报, 2017, 43(2): 155-160.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org